

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-233918

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 4 A	9042-4D		
	Z A B	9042-4D		
B 0 1 J 23/46	Z A B	8017-4G		
	3 1 1 A	8017-4G		
23/56	Z A B	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-22980

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月10日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番56号

(72)発明者 安部 文夫

愛知県半田市相賀町 1 番地の29

(72)発明者 野田 直美

愛知県一宮市大和町馬引字郷裏13番地

(72)発明者 鈴木 純一

三重県桑名市大字小貝須字柳原351番地の

13

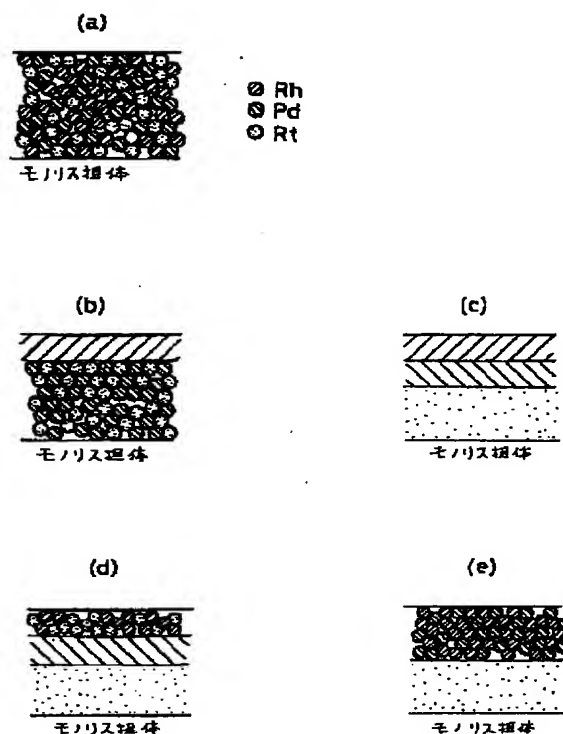
(74)代理人 弁理士 渡邊 一平

(54)【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【構成】 モノリス担体上に内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒層が被覆された排ガス浄化用触媒において、該触媒層は、Pt、Pd、Rhのいずれかの貴金属あるいは複数の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を含み、かつ触媒層全体としては、Pt、Pd、Rhの3種の貴金属を含み、更に該触媒層の表面から膜厚1/2以内の位置に、耐熱性無機酸化物に対し、2～10重量%のPdが担持された触媒粒子を含み、かつ該触媒層の表面には、少なくともRhが担持された触媒粒子が露出していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【効果】 三元浄化性能、低温着火性等の排ガス浄化特性に優れるほか、耐久性にも優れているという利点を有するものであり、触媒活性成分たる貴金属も極めて有効に使用されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノリス担体上に内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒層が被覆された排ガス浄化用触媒において、該触媒層は、Pt、Pd、Rhのいずれかの貴金属あるいは複数の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を含み、かつ触媒層全体としては、Pt、Pd、Rhの3種の貴金属を含み、更に該触媒層の表面から膜厚1/2以内の位置に、耐熱性無機酸化物に対し、2～10重量%のPdが担持された触媒粒子を含み、かつ該触媒層の表面には、少なくともRhが担持された触媒粒子が露出していることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記触媒層が、RhとPdの両者が共存しない形態で耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を含む請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記触媒層が、RhとPtの両者が共存しない形態で耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を含む請求項1又は2に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記耐熱性無機酸化物が、活性アルミナ及び／又はジルコニアからなり、更に必要に応じて希土類酸化物、希土類酸化物の複合酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物が添加されてなる請求項1ないし3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記触媒層が、その表面に、Rhが担持された触媒粒子のみからなるRh表面コート層を有する請求項1ないし4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記触媒層が、その表面に、Rhが担持された触媒粒子とPdが担持された触媒粒子の混合物からなるRh-Pd表面コート層を有する請求項1ないし5のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】 前記Pdが担持された触媒粒子において、そのPdの担持率が耐熱性無機酸化物に対し2～10重量%である請求項6に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項8】 前記触媒層が、その表面から膜厚1/2以内の位置に2～10重量%のPdが担持された触媒粒子のみからなるPdコート層を有する請求項1ないし7のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項9】 前記触媒層の膜厚が、30μm以上であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項10】 Rhの担持率が、耐熱性無機酸化物に対し、0.2～2.5重量%である請求項1ないし9のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項11】 Ptの担持率が、耐熱性無機酸化物に対し、0.2～2.5重量%である請求項1ないし10のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項12】 モノリス担体が、耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有する請求項1ないし11のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項13】 モノリス担体が、ハニカム構造からなり、少なくとも1個の電極を有し、通電により発熱する請求項1ないし12のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、排ガス浄化用触媒、特に自動車内燃機関に好適に用いることができる排ガス浄化用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、自動車の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)を浄化するための触媒は種々提案されている。

【0003】例えば、特開昭63-185450号公報には、高温酸化雰囲気下の厳しい条件下で使用するための三元触媒として、白金を5～30重量%担持せしめてなる耐火性無機酸化物(a)及び／又はロジウムを1～20重量%担持せしめてなる耐火性無機酸化物(b)をそれぞれ0.5～20μmの平均粒子径の粒子の形で含有せしめた触媒組成物を、一体構造を有するハニカム担体に被覆担持せしめてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0004】また、特開昭63-178847号公報には、白金及び／又はパラジウムを5～30重量%担持せしめてなるジルコニア(a)及び／又はロジウムを1～20重量%担持せしめてなるジルコニア(b)をそれぞれ0.1～20μmの平均粒子径の凝集粒子の形で含有せしめた触媒組成物を一体構造を有するハニカム担体に被覆担持せしめてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒が開示されている。これらの触媒は、貴金属を少量のジルコニアあるいは活性アルミナ等の耐火性無機酸化物に高担持率で担持させ、それを比較的大きい粒子に調整して、例えば活性アルミナからなる触媒層中に分散せることにより、触媒の耐久性向上を図ったものである。

【0005】また、本願出願人が先に出願したものとして、特開平3-295184号公報には、金属ハニカム構造体に担持する触媒の例として、γ-Al₂O₃系の担体に触媒活性物質として、Pt、Pdを10～100g/ft³担持したものが開示されている。同じく本願出願人が先に出願した特開平4-224220号には、ヒーター用触媒として、Rh-ZrO₂と貴金属-耐熱性無機酸化物-希土類酸化物の混合物が開示されており、耐熱性無機酸化物(例えばアルミナ)と希土類酸化物(例えばセリア)からなる組成物に担持する貴金属として、Pt、Pd又はそれらの両者を0.1～10重量%含有する旨記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開昭63-185450号公報記載の触媒は、特にHC

の低温着火特性に重要な意味をもつPdが含まれていないため、近年問題となっている、コールドスタート時に多量に排出されるHCを効果的に浄化できない。

【0007】また、特開昭63-178847号公報記載の触媒は、その耐久性の効果について、活性アルミナやジルコニアのコーティング層にPtとRhをいわゆる含浸法で担持した触媒と比較して確認しているにすぎず、貴金属間の接触を抑え、合金化を防いだ効果が発現しているのみで、貴金属を高濃度でジルコニア担持した効果はほとんど確認できない。更に、本来貴金属を比較的高分散担持した状態で耐久性を向上させることが重要であるが、この点についての開示は何等ない。また、白金やパラジウムをジルコニアに担持しても格別の耐久性向上効果は得られず、高価なジルコニアを使用する意味がない。

【0008】また、特開平3-295184号公報に開示されている触媒は、一般の酸化触媒であって、排ガス浄化能はあまり高くない。特開平4-224220号公報には、貴金属の担持率について広い範囲が開示されているにすぎず、かつ適正な担持率のPt、Pd、Rhが触媒層内のどの位置に配置するか最適化されていないので、必ずしも十分な効果が得られない。

【0009】本発明は、上記のような従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、貴金属の触媒層内における最適な配置位置、適正な担持率等を見出すことにより、排ガス浄化能及び耐久性に優れるとともに、貴金属の有効使用が可能な排ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明によれば、モノリス担体上に内燃機関から排出される一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減せしめる触媒層が被覆された排ガス浄化用触媒において、該触媒層は、Pt、Pd、Rhのいずれかの貴金属あるいは複数の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を含み、かつ触媒層全体としては、Pt、Pd、Rhの3種の貴金属を含み、更に該触媒層の表面から膜厚1/2以内の位置に、耐熱性無機酸化物に対し、2~10重量%のPdが担持された触媒粒子を含み、かつ該触媒層の表面には、少なくともRhが担持された触媒粒子が露出していることを特徴とする排ガス浄化用触媒が提供される。

【0011】

【作用】上記したように、本発明の排ガス浄化触媒は、第1の特徴として、その触媒層にPt、Pd、Rhのいずれかの貴金属あるいは複数の貴金属が耐熱性無機酸化物に担持された触媒粒子を含む。ここで、RhとPd、あるいはRhとPtは容易に合金化し、Rhの特性を損なうので、それぞれ両者が共存しない形態で耐熱性酸化物に担持されることが好ましい。PtとPdについて

は、共存させる形態で担持しても格別影響はない。

【0012】貴金属が担持された触媒粒子を触媒層に含ませる形態としては、触媒粒子を活性アルミナ等の担体物質の中に分散させて使用することもできるが、貴金属が担持された触媒粒子そのもので触媒層を形成するようにした方が触媒性能の点で好ましい。例えば、Pt、Pd、Rhを別々の耐熱性無機酸化物に担持して、これら3種の触媒粒子そのもので触媒層を構成するのも好適な例の1つである。

【0013】また、本発明の排ガス浄化用触媒は、第2の特徴として、触媒層全体としては、Pt、Pd、Rhの3種の貴金属を含む。ここでいう触媒層全体の意味は、モノリス担体上の触媒層を断面としてみた場合、厚さ（深さ）方向にPt、Pd、Rhの三成分がいずれかの位置に存在するということである。これら触媒層に含まれる貴金属のうち、RhはNO_xの選択的除去に、Ptは高温定常活性向上に、Pdは低温着火特性に主として作用し、これら三成分の相乗作用によって所望の触媒性能が発揮される。これらPt、Pd、Rhの三成分のうち、一成分が欠けても所望の性能が得られない。

【0014】更に、本発明の排ガス浄化触媒は、第3の特徴として、触媒層の表面から膜厚1/2以内の位置に、耐熱性無機酸化物に対し、2~10重量%のPdが担持された触媒粒子を含む。このように触媒層の表面近傍に、比較的高濃度のPdを配置することにより、触媒低温着火特性が飛躍的に向上する。すなわち、COやHCが触媒表面から拡散して、表面近傍のPdが担持された触媒粒子に到達し、これが着火のトリガーとして作用する。触媒層の表面から膜厚1/2より内側（モノリス担体側）の位置に2~10重量%のPdが担持された触媒粒子を配置しても、着火特性及び耐久性の向上は認められない。

【0015】ここで、低温着火特性を最大限に向上させるためには、最表層にPdが担持された触媒粒子を配置することも考えられるが、Pdは鉛（Pb）や硫酸酸化物（SO_x）の被毒に弱いので、耐久性の点から、最表層に配置しない方が好ましい。また、触媒層の表面から膜厚1/2以内の表面近傍の位置に、耐熱性無機酸化物に対し2~10重量%のPdが担持された触媒粒子のみからなるPdコート層を形成すると、Rh等との接触が防止でき、耐久性が向上するので好ましい。このPdコート層を、後述するRh表面コート層やPd-Rh表面コート層の内側に形成するのも最も好ましい形態の1つである。

【0016】Pdの担持率を耐熱性無機酸化物に対し、2~10重量%としたのは、2重量%未満では低温着火特性が向上せず、一方、10重量%を超えると、低温着火特性の向上が頭打ちとなり、むしろ貴金属のコスト高を招くのみだからである。なお、コスト性能の点からは2~7重量%が好ましく、さらには耐久性の点で特に

2. 5~5重量%が好ましい。これらの範囲においては、Pdの適度な分散性が低温着火性を向上させる。

【0017】更にまた、本発明の排ガス浄化触媒は、第4の特徴として、その触媒層の表面に、少なくともRhが担持された触媒粒子が露出している。これにより触媒の耐久性が向上し、高価なRhが有効に作用する。触媒層の表面には、Rh以外のPtやPdが担持された触媒粒子も、Rhが担持された触媒粒子と共存して表面に露出しているが、Rhが担持された触媒粒子のみが表面に露出している、すなわちRh表面コート層を形成している方が耐久性の点で好ましい。

【0018】また、Rhが担持された触媒粒子と、Pdが担持された触媒粒子、好ましくはPdの担持率が耐熱性無機酸化物に対し2~10重量%である触媒粒子との混合物からなるRh-Pd表面コート層を形成すると、比較的良好な耐久性が得られると同時に低温着火特性も向上するので、これも好ましい態様の1つである。

【0019】本発明において、触媒層の膜厚は30~100 μ mであることが好ましい。膜厚が30 μ m未満では耐久性が十分ではなく、一方、100 μ mを超えると、圧損増加の原因となるとともに、耐熱性無機酸化物に対し2~10重量%のPdが担持された触媒粒子が、表面からかなり離れた位置に内在することになり、好ましくない。耐熱性無機酸化物に対し2~10重量%のPdが担持された触媒粒子が存在する位置としては、表面から30 μ m以内が好ましく、更に好ましくは15 μ m以内が特に低温着火性が向上するので好ましい。

【0020】また、Rh表面コート層やPd-Rh表面コート層あるいはPdコート層を形成する場合、これらは膜厚15 μ m以下の薄層とすることが好ましい。なお、これらの最も好ましい膜厚としては5~10 μ mである。すなわち、触媒反応そのものは比較的表面近傍で起こるので、このように薄層とすることによりRhやPdの効果を最大限発揮できる。なお、Pd-Rh表面コート層において、Pdの担持率が耐熱性無機酸化物に対し2~10重量%の場合は、膜厚を2~30 μ mの範囲にしても表層近傍(15 μ m以内)に2~10重量%のPdが担持された触媒粒子が存在するので好適に作用する。以上のように、表面近傍にRhとPdを適正に配置することにより、RhとPdの効果を最大限発揮できる。

【0021】貴金属を担持させる耐熱性無機酸化物としては、活性アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、ゼオライト等が好適に使用できるが、これらのうち活性アルミナ及び/又はジルコニアを用いることが、貴金属との相互作用の点で好ましい。活性アルミナとしては、比表面積100m²/g以上のものを用いると、貴金属が高分散に担持され好適な触媒性能が発現する。ジルコニアに関しては、Rhと組み合わせることにより、特に酸化雰囲気における耐熱性が向上する。

【0022】耐熱性無機酸化物には、通常、希土類酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物が添加される。耐熱性無機酸化物に添加する希土類酸化物としては、CeO₂、La₂O₃及びこれらの複合酸化物等が好適に使用でき、これにより触媒の酸素貯蔵能(OSC)が向上し、三元性能のウィンドウが広がる。希土類酸化物の添加方法の一例として、例えば、活性アルミナにCeO₂を添加する場合、活性アルミナにCeO₂粉末を添加してもよいが、活性アルミナにセリウム化合物を含浸し、予め仮焼することにより、活性アルミナーセリア複合酸化物を形成させ、これに必要に応じてCeO₂粉末を添加する方法を用いると、活性アルミナ自体の耐熱性とセリアのOSCが改善され、特に好ましい。

【0023】なお、耐熱性無機酸化物にRhを担持させる場合には、CeO₂の添加は避けた方が好ましい。これは、RhとCeO₂の組み合わせが、Rhの特性を損なうためである。CeO₂の存在する位置としては、触媒全体に均一に分散してもよいが、触媒表層表面より少し内側の位置に存在しても、効果は発揮する。例えば、Rh表面コート層を形成する場合、上記理由からこの層にはCeO₂は含ませず、Rh表面コート層の内側にCeO₂を存在させる。耐熱性無機酸化物に添加する希土類酸化物又は希土類酸化物とジルコニアの複合酸化物の割合は、耐熱性無機酸化物に対し2~3.0重量%とする。

【0024】Pd以外の貴金属の担持率については、Rhは、耐熱性無機酸化物に対し、0.2~2.5重量%、Ptは、耐熱性無機酸化物に対し、0.2~2.5重量%が好ましい。各々、0.2重量%未満では所望の触媒性能が得られず、2.5重量%を超えると貴金属が低分散に担持されることになる。最も好ましい担持率は、0.3~1.0重量%の範囲にある。なお、貴金属の担持率は、耐熱性無機酸化物が希土類酸化物を含む場合、これを含んだ重量で算出する。

【0025】貴金属の担持量については、Rhは2.5~15g/ft³(モノリス担体体積当り)、好ましくは5~10g/ft³、Pdは10~100g/ft³、好ましくは20~50g/ft³、Ptは10~100g/ft³、好ましくは25~80g/ft³とする。各々の貴金属の比(重量比)としては、Rhを1とした場合、Pt、Pdともに1~20、好ましくは2.5~10とする。なお、貴金属の総担持量は30~150g/ft³、好ましくは45~100g/ft³とする。

【0026】次に、触媒層を被覆するためのモノリス担体について説明する。本発明の排ガス浄化用触媒においては、これまで説明した触媒層の組成や構造のほか、触媒層を被覆するモノリス担体自体の組成、構造等をどのようなものにするかも実使用上重要な問題となる。

【0027】本発明の排ガス浄化用触媒に用いるモノリス担体としては、コンバーターや通電発熱型ヒーター等

10

20

30

40

50

過酷な条件でも使用できるように、耐熱性無機質からなり、ハニカム構造を有するものが好ましい。通電により発熱する耐熱性無機質材料からなるハニカム構造体に少なくとも一個の電極を設けて構成した通電発熱型ヒーター（ハニカムヒーター）をモノリス担体として用いると、急峻に触媒温度を上昇でき、コールドスタート時の浄化を最大限に活用できるので特に好適である。

【0028】モノリス担体の構成材料としては、コーディエライトや通電により発熱する金属質のハニカム構造体が好適に用いられ、特に通電により発熱する金属質ハニカム構造体が機械的強度が高いため好ましい。金属質ハニカム構造体としては、例えばステンレス鋼やFe-Cr-Al、Fe-Cr、Fe-Al、Fe-Ni、W-Co、Ni-Cr等の組成を有する材料からなるものが挙げられる。上記のうち、Fe-Cr-Al、Fe-Cr、Fe-Alが耐熱性、耐酸化性、耐食性に優れ、かつ安価で好ましい。

【0029】なお、ハニカム構造体は、いわゆる粉末冶金及び押出成形法を用いて作製されたものが好ましく、この場合には、工程が簡略で低コスト化が図れる利点があるほか、一体物であるため、テレスコープ現象が生じず、均一な発熱を達成でき好ましい。また、ハニカム構造体は、多孔質であっても非多孔質であってもよいが、多孔質のハニカム構造体が触媒層との密着性が強く熱膨張差による触媒の剥離が生ずることがほとんどないことから好ましい。

【0030】次に、金属質ハニカム構造体の製造方法の例を説明する。まず、所望の組成となるように、例えばFe粉末、Al粉末、Cr粉末、又はこれらの合金粉末などにより金属粉末原料を調製する。次いでこのように調製された金属粉末原料と、メチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダー、水を混合した後、この混合物を所望のハニカム形状に押出成形する。

【0031】次に、押出成形されたハニカム成形体を、非酸化雰囲気下1000～1450℃で焼成する。ここで、水素を含む非酸化雰囲気下において焼成を行うと、有機バインダーがFe等を触媒にして分解除去し、良好な焼結体（ハニカム構造体）が得られ好ましい。焼成温度が1000℃未満の場合、成形体が焼結せず、焼成温度が1450℃を超えると得られる焼結体の変形するため好ましくない。なお、得られたハニカム構造体の隔壁及び気孔の表面をAl₂O₃、Cr₂O₃等の耐熱性金属酸化物で被覆すると、耐熱性、耐酸化性、耐食性が向上し好ましい。

【0032】また、得られたハニカム構造体は、後述する電極間に各種の態様により抵抗調節機構を設けることが好ましい。ハニカム構造体に設ける抵抗調節機構としては、例えば①スリットを種々の方向、位置、長さで設けること、②貫通孔軸方向の隔壁長さを変化させること、③ハニカム構造体の隔壁の厚さ（壁厚）を変化させ

るか、又は貫通孔のセル密度を変化させること、及び④ハニカム構造体の隔壁にスリットを設けること、等が好ましいものとして挙げられる。このうち、発熱部分を簡易に調節できる方法として、①のスリットの形成が特に好ましい。

【0033】上記のようにして得られた金属質ハニカム構造体は、通常その外周部の隔壁又は内部に、ろう付け、溶接などの手段によって電極を設けることにより、通電発熱型ヒーター（ハニカムヒーター）となる。なお、ここでいう電極とは、当該ヒーターに電圧をかけるための端子の総称を意味する。

【0034】このヒーターは、全体としてその抵抗値が0.001～0.5Ωの範囲となるように形成することが好ましい。ハニカム構造体のハニカム形状としては特に限定されないが、例えば6～1500セル/インチ²（ cm^2 ）（0.9～233セル/ cm^2 ）の範囲のセル密度を有するように形成することが好ましい。また、隔壁の厚さは50～2000μmの範囲とするが好ましい。

【0035】また、上記したようにハニカム構造体は多孔質であっても非多孔質でもよくその気孔率は制限されないが、0～50%、好ましくは5～25%の範囲とすることが強度特性、耐酸化性、耐食性、及び触媒層との密着性の点から望ましい。なお、本発明においてハニカム構造体とは、隔壁により仕切られた多数の貫通孔を有する一体構造をいい、貫通孔の断面形状（セル形状）としては、例えば円形、多角形、コルゲート形等の各種の任意な形状が使用できる。

【0036】次に、本発明の排ガス浄化用触媒の好適な使用方法について説明する。本発明の排ガス浄化触媒は、コールドスタート時の触媒浄化性能に優れるほか、定常運転時の三元性能においても優れる効果を発揮するものであるが、その使用方法として、コールドスタート時において、触媒前方より排ガス中に二次空気等を導入するか、あるいは燃焼用空気と燃料量との調節を行うことにより、排ガス組成そのものを燃料リーン側にして、酸素過剰の排ガス組成にすると、更に飛躍的に効果を発揮する。

【0037】すなわち、通常コールドスタート時は燃焼リッチ側で運転されるが、上記のような手段で、酸素過剰の排ガス組成、具体的にはλ=0.9～1.5の範囲に制御すると、表層近傍に配置された、比較的高濃度にPdが担持された触媒粒子が著しく低温で着火し好適に作用する。燃焼用空気と燃料量との調節は、具体的には、例えば燃焼用空気の流量をエアフローセンサーで検知し、コンピューターで燃料調節器を制御して、コールドスタート時のある一定期間、理論燃料より少ない量の燃料を供給する等の手段により行うことができる。

【0038】一方、暖機後においては、通常排気ガスは酸素センサによってストイキオ近傍の排ガス組成に制御されるが、このストイキオ近傍領域では、表面に露出し

10

20

30

40

50

たRhが好適に作用し、かつ被毒等の問題も起こさず、高い浄化能を発揮する。更に高温となり、かつ排ガス量が増えてくると、Rhで不足した浄化能を特にPt成分が補い、高い活性を維持できる。したがって、前記性能を全て満たす触媒としては、Rhを最大限に少なくすることができる。なお、コールドスタート時の浄化能を最大限に発揮するためには、本発明の触媒をエンジン排気孔に近い位置に搭載する。この場合でも、Rhが表面に露出していることから、高い耐久性を示す。更に浄化能を高めるためには、担体として通電発熱型ヒーターを用いるのが好ましい。

【0039】次いで、本発明の排ガス浄化用触媒の構造及び調製法について、いくつかの例を挙げてより詳しく説明する。

【0040】(Aタイプ) まず、活性アルミナにPt、Pd、Rhが担持された3種の触媒粒子を調製する。ここで、Pt、Pdが担持された触媒粒子の調製においては、活性アルミナにCeO₂を添加する。次いで、これら3種の触媒粒子を含む担持スラリーを調製して担体に被覆し、焼成工程を経て、3種の触媒粒子からなる触媒層を形成する。なお、この時のPdの担持率は、耐熱性無機酸化物に対し、2～10重量%とする。

【0041】このようにして調製された触媒は、図1(a)に示すようにRh、Pd、Pt混相型の構造を持つものであり、Rhを含む触媒粒子の一部が表面に露出し、かつ2～10重量%の比較的高濃度のPdが担持された触媒粒子が表面から膜厚1/2以内の位置に存在する。このタイプの触媒は、触媒調製工程が簡易で安価となるが、一方、高価なRhが触媒層内部にも存在するため、従来技術のものより効果が有るものの浄化能の点で最善ではない。

【0042】また、このタイプの応用例として、3種の触媒粒子を含む担持スラリーに活性アルミナを適量(触媒粒子に対し5～50重量%)加え、活性アルミナ中に触媒粒子が点在している触媒層が担持された形態もとて得る。また、膜厚1/2よりも内部については、Rh、Pd、Ptのいずれか、あるいはこれらの組み合わせが必ずしも必須ではなく、例えばPtのみを含む触媒粒子からなるPtコート層であってもよく、その組み合わせは任意である。また、同様に膜厚1/2よりも内部については、Pdの担持率を2～10重量%の範囲にする必要もない。

【0043】(Bタイプ) まず、CeO₂が添加された活性アルミナにPdとPtがそれぞれ担持された2種の触媒粒子を調製する。次いで、これら2種の触媒粒子を含む担持スラリーを調製して担体に被覆し、焼成工程を経て、Pdを含む触媒粒子とPtを含む触媒粒子の2種の触媒粒子からなる第1触媒層を形成する。この時のPdの担持率は、耐熱性無機酸化物に対し、2～10重量%とする。更に、第1触媒層の上に、第2触媒層として

Rhのみを含む触媒粒子からなるRh表面コート層を形成する。なお、Rh表面コート層の膜厚は2～15μm程度とし、また、第1触媒層の膜厚は15μm以上、好ましくはRh表面コート層の1.5～15倍程度の厚みとする。

【0044】このようにして調製された触媒は、図1(b)に示すように、Pd、Pt混相型の第1触媒層とRh表面コート層からなる第2触媒層との2層構造を持つものであり、Rhを含む触媒粒子のみが表面に露出し、かつ2～10重量%の比較的高濃度のPdが担持された触媒粒子が表面から膜厚1/2以内の位置に存在する。このタイプの触媒は、Rh表面コート層を有するため、触媒の耐久性が向上する。

【0045】また、このタイプの応用例として、第1触媒層をRh、Pd、Pt混相型とした形態もとて得る。また、膜厚1/2よりも内部については、貴金属種及び貴金属担持率が任意でよい。しかしながら、高価なRhを含む触媒粒子とPdを高担持率で含む触媒粒子を触媒層深部に存在させても、さほどの活性向上は得られず、貴金属のコスト高を招くだけであるから、深部は比較的低担持率でPtあるいはPdを含む触媒粒子のいずれか、又はその組み合わせを用いるとよい。

【0046】(Cタイプ) まず、Aタイプと同様にPt、Pd、Rhが各々担持された触媒粒子を調製した。次いで、これら3種の触媒粒子をそれぞれ別個に含む3種の担持スラリーを調製し、第1触媒層としてPtコート層、第2触媒層としてPdコート層、第3触媒層としてRh表面コート層を担体上に被覆形成する。この時のPdの担持率は、耐熱性無機酸化物に対し、2～10重量%とする。なお、Rh表面コート層及びPdコート層の膜厚は2～15μm程度とし、Ptコート層は15μm以上とする。また、Pdコート層は、少なくともその一部、好ましくは層全体が、Rh表面コート層の表面から膜厚1/2以内の表面近傍に介在するように配置する。

【0047】このようにして調製された触媒は、図1(c)に示すように、Ptコート層からなる第1触媒層、Pdコート層からなる第2触媒層、Rh表面コート層からなる第3触媒層の3層構造を持つものであり、Rhを含む触媒粒子のみが表面に露出し、かつ2～10重量%の比較的高濃度のPdが担持された触媒粒子が表面から膜厚1/2以内の位置に存在する。このタイプの触媒は、Rhのみが表面にでているため、触媒の耐久性は向上する。加えて、Pdコート層が表面近傍に配置しているため、低温着火特性も向上する。

【0048】このタイプの応用例として、第1触媒層をPtを含む触媒粒子のほか、PdやRhを含む触媒粒子も加えた混相型にしたり、あるいは第1触媒層を更にPt含有層を含む層型構造にした形態もとて得る。すなわち、第1触媒層は、Ptを含んでいれば、それ以外のPd、Rhをどう組み合わせるかは任意である。

【0049】(Dタイプ) まず、Aタイプと同様にPt、Pd、Rhが各々担持された触媒粒子を調製する。次に、これら3種の触媒粒子を用い、Ptを担持した触媒粒子を含む担持スラリー、Pdを担持した触媒粒子を含む担持スラリー、及びRhを担持した触媒粒子とPtを担持した触媒粒子とを含む担持スラリーを調製する。次いで、これらの担持スラリーを用いて、第1触媒層としてPtコート層、第2触媒層としてPdコート層を担体上に被覆形成し、更に第3触媒層としてRhとPtが各々担持された2種の触媒粒子からなるRh-Pt表面コート層を形成する。この時のPdの担持率は、耐熱性無機酸化物に対し、2~10重量%とする。なお、Rh-Pt表面コート層及びPdコート層の膜厚は2~15μm程度とし、Ptコート層は15μm以上とする。また、Pdコート層は、少なくともその一部、好ましくは層全体が、Rh-Pt表面コート層の表面から膜厚1/2以内の表面近傍に介在するよう配置する。

【0050】このようにして調製された触媒は、図1(d)に示すように、Ptコート層からなる第1触媒層、Pdコート層からなる第2触媒層、Rh-Pt表面コート層からなる第3触媒層の3層構造を持つものであり、Rhを含む触媒粒子の一部が表面に露出し、かつ2~10重量%の比較的高濃度のPdが担持された触媒粒子が膜厚1/2以内の位置に存在する。このタイプの触媒は、Ptが比較的表面近傍にあるので、高温時の三元性能が特に向上する。また、このタイプの応用例として、第2触媒層をRhとPdが各々担持された2種の触媒粒子からなるRh-Pdコート層等とした形態も好適な構造としてとり得、また、第1触媒層も任意の組成・構造をとり得る。

【0051】(Eタイプ) まず、Aタイプと同様にPt、Pd、Rhが各々担持された触媒粒子を調製する。次に、これら3種の触媒粒子を用い、Ptを担持した触媒粒子を含む担持スラリー、及びRhを担持した触媒粒子とPdを担持した触媒粒子とを含む担持スラリーを調製する。次いで、これらの担持スラリーを用いて、第1触媒層として、Ptコート層を担体上に被覆形成し、この第1触媒層上に第2触媒層として、RhとPdがそれぞれ担持された2種の触媒粒子からなるRh-Pd表面コート層を形成する。なお、この時のPdの担持率は、耐熱性無機酸化物に対し、2~10重量%とする。また、Rh-Pd表面コート層の膜厚は2~30μm程度とし、Ptコート層は15μm以上の膜厚とする。

【0052】このようにして調製された触媒は、図1(e)に示すように、Ptコート層からなる第1触媒層と、Rh-Pd表面コート層からなる第2触媒層の2層構造を持つものであり、Rhを含む触媒粒子の一部が表面に露出し、かつ2~10重量%の比較的高濃度のPdが担持された触媒粒子が膜厚1/2以内の位置に存在する。このタイプの触媒は、比較的高濃度のPdを含む触

媒粒子の一部が表面に露出しているので、特に低温着火特性が向上する。また、このタイプの応用例として、第1触媒層をPtを含む触媒粒子のほか、PdやRhを含む触媒粒子も加えた混相型にしたり、あるいは第1触媒層を更にPt含有層を含む層型構造にした形態もとり得る。すなわち、第1触媒層の組成はPtを含めば任意である。

【0053】上記A~Eタイプ全てにおいて、Rhは活性アルミナに担持する代わりに、ZrO₂に担持することもできる。また、各種貴金属は、耐熱性無機酸化物に別個に担持された触媒粒子を用いた例で説明したが、複数の貴金属が同時に耐熱性無機酸化物に担持されてもよく、その組み合わせは任意である。しかしながら、少なくともRhとPdの両者が共存しない形態で無機酸化物に担持するのが好ましい。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】下記の手順により触媒を調製し、その評価を行った。

【貴金属担持耐熱性酸化物(触媒粒子)の調製方法】

(1) Pt担持Al₂O₃・CeO₂粉

市販のγ-Al₂O₃(BET比表面積200m²/g)に硝酸セリウム水溶液をセリア換算で6重量%となるように含浸担持し、600℃で3時間仮焼して、アルミナーセリア複合酸化物を得た。得られたアルミナーセリア複合酸化物を湿式法にて解砕し、これにセリア粉末をγ-Al₂O₃に対し20重量%添加し、更にジニトロジアミン白金の水溶液と酢酸を添加して、ボールミルで15時間解砕した。このようにして得られたスラリーを100℃で15時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成して、Pt担持Al₂O₃・CeO₂粉を得た。

【0056】(2) Pd担持Al₂O₃・CeO₂粉

ジニトロジアミン白金の水溶液の代わりに硝酸パラジウムの水溶液を用いた以外は(1)と同様にして、Pd担持Al₂O₃・CeO₂粉を得た。

【0057】(3) Pd担持Al₂O₃粉

市販のγ-Al₂O₃(BET比表面積200m²/g)に硝酸パラジウムの水溶液と酢酸を添加し、ボールミルで15時間解砕した。このようにして得られたスラリーを100℃で15時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成して、Pd担持Al₂O₃粉を得た。

【0058】(4) Rh担持Al₂O₃粉

硝酸パラジウムの水溶液の代わりに硝酸ロジウム水溶液を用いた以外は(3)と同様にして、Rh担持Al₂O₃粉を得た。

【0059】(5) Rh担持ZrO₂粉

γ-Al₂O₃の代わりに、市販の部分安定化ZrO₂粉(Y₂O₃ 3mol%含有、BET比表面積が16m²/g)を

用いた以外は(4)と同様にして、Rh担持ZrO₂粉を得た。

【0060】〔触媒の担持方法〕上記(1)～(5)の方法を用いて得られた各種貴金属担持耐熱性酸化物(触媒粒子)を、単独で、あるいは組み合わせて、これに適量の酢酸と水を添加し、ボールミルで15時間解砕して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体を必要に応じて複数回ディップして、触媒層を形成し、乾燥工程を経て、最終的には上述したA～Eタイプの触媒からなる実施例1～11、及び本発明の範囲外となる比較例1～4を得た。比較例1、2はPdの担持率が2～10重量%の範囲外のもの、比較例3は実施

例5と同じ触媒組成をとるが、表面にRhが担持されている触媒粒子が露出していないもの、そして比較例4は実施例5と同じ触媒組成をとるが、高濃度のPdを含む触媒粒子が表面近傍にないものである。用いた貴金属の耐熱性酸化物に対する担持率、貴金属の担持量、ウォッシュコート量等を実施例については表1に、また比較例については表2に示す。なお、用いたモノリス担体は、日本ガイシ(株)製のコーディエライトハニカム(外径1インチ、長さ2インチ、リブ厚6mil、セル密度400cpi²)である。

【0061】

【表1】

	947	貴 金 属 担 持 率 (%)				燃 煤 構 造	947-3-1 担持量 (g/cc)	膜厚 (μ m)	總貴金屬 担持量 (g/ft ³)	貴金屬組成 (重量比) Pt/Pd/Rh	線膜厚 (μ m)
		Rh-Al ₂ O ₃	Rh-ZrO ₂	Pd-Al ₂ O ₃ ·CeO ₂	Pd-Al ₂ O ₃	Pt-Al ₂ O ₃ ·CeO ₂					
1	A	0.42		6.0		0.69	0.27	68	80	5/6/1	68
2	B	0.42		5.0		0.69	0.21	53	80	5/6/1	68
3	C	0.42		2.0		0.69	0.18	45	57	5/2.5/1	68
4	C	0.42		2.0		0.69	0.05	8	80	5/6/1	79
5	C	0.42		3.0		0.69	0.18	45	80	5/6/1	68
6	C	0.42		10.0		0.69	0.18	45	125	5/12.7/1	68
7	C	0.42		10.0		0.69	0.18	45	80	5/6/1	64
8	D	0.42		5.0		0.7	0.16	41	80	5/6/1	68
9	E	0.42		5.0		0.7	0.18	45	80	5/6/1	68
10	E		0.42	5.0		0.7	0.18	45	80	5/6/1	64
11	E	0.42			5.0	0.7	0.18	45	80	5/6/1	68

実

施

例

【0062】

【表2】

	例	貴金属担持率 (%)				触媒構造	Pt担持量 (g/cc)	膜厚 (μm)	総貴金属担持量 (g/ft ³)	貴金属組成 (重量比) Pt/Pd/Rh	総膜厚 (μm)
		Rh-Al ₂ O ₃	Rh-ZrO ₂	Pd-Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Pt-Al ₂ O ₃ -CeO ₂						
1	C	0.42		1.5	0.69	第1触媒層: Pt-J-層	0.18	45	52.7	5/1.9/1	58
						第2触媒層: Pd-J-層	0.03	8			
						第3触媒層: Rh表面J-層	0.06	15			
2	C	0.42		12.0	0.69	第1触媒層: Pt-J-層	0.18	45	142	5/15.2/1	68
						第2触媒層: Pd-J-層	0.03	8			
						第3触媒層: Rh表面J-層	0.06	15			
3	-	0.42		5.0	0.69	第1触媒層: Pt-J-層	0.18	45	80	5/6/1	58
						第2触媒層: Rh-J-層	0.06	15			
						第3触媒層: Pd表面J-層	0.03	8			
4	-	0.42		5.0	0.69	第1触媒層: Pd-J-層	0.03	8	80	5/6/1	58
						第2触媒層: Pt-J-層	0.18	45			
						第3触媒層: Rh表面J-層	0.06	15			

比較例

【0063】 [触媒の評価方法] 得られた各触媒の長期寿命 (耐久性) を推定するために、各触媒を850℃の実エンジン排ガスにさらし、燃料カットモードを取り入れて合計100時間エージングした。その後、各触媒について、エンジン排ガスを模擬した合成排ガスを用い、着火性能と三元性能を測定した。なお、着火性能については、ストイキオ付近の排ガス組成 ($\lambda = 1.0$) 及びこれに30%の空気を添加したリーン側の排ガス組成

($\lambda = 1.3$) の2点において、合成排ガス中のHC成分の転化率が50%となるときの温度を、HC着火温度性能T50% (℃) として示し、また三元性能については、反応温度400℃におけるストイキオ付近の排ガス組成 ($\lambda = 1.0$) での合成排ガス中の各ガス成分の転化率を、400℃三元浄化性能 (%) として示した。その結果を表4に示す。また、用いた合成排ガスの組成等は表3に示すとおりである。

【0064】

【表3】

		着火性能測定時		三元性能測定時
		$\lambda = 1.0$	$\lambda = 1.3$	$\lambda = 1.0$
合成排ガス組成 (体積比)	CO ₂	13.2%	10.2%	13.2%
	O ₂	0.8%	5.2%	1.4%
	CO	0.7%	0.5%	1.7%
	H ₂	0.2%	0.2%	0.6%
	HC	2800 ppm (カーボン基準)	2200 ppm (カーボン基準)	2700 ppm (カーボン基準)
	NO	1500 ppm	1100 ppm	900 ppm
	SO ₂	0 ppm	0 ppm	20 ppm
	N ₂	残余量	残余量	残余量
SV (空間速度)		50000 hr ⁻¹	65000 hr ⁻¹	50000 hr ⁻¹

【0065】

【表4】

		H C 着火性能 T 5 0 % (°C)		4 0 0 °C 三元浄化性能 (%)		
		$\lambda = 1.0$	$\lambda = 1.3$	C O	H C	N O x
実 施 例	1	2 7 8	2 2 9	9 2	9 3	9 2
	2	2 7 0	2 2 1	9 3	9 3	9 8
	3	2 5 6	2 0 5	9 7	9 4	9 9
	4	2 5 2	2 0 1	9 8	9 5	1 0 0
	5	2 4 1	1 8 9	9 8	9 8	1 0 0
	6	2 5 0	1 9 8	9 7	9 6	9 9
	7	2 4 4	1 9 5	9 8	9 6	1 0 0
	8	2 5 9	2 1 2	9 3	9 4	9 6
	9	2 4 5	1 9 4	9 8	9 8	9 8
	10	2 4 4	1 9 6	9 7	9 8	9 9
	11	2 4 8	1 9 7	9 7	9 7	9 8
比 較 例	1	2 9 6	2 4 5	9 0	8 7	9 4
	2	2 8 4	2 3 3	9 2	9 0	9 4
	3	2 5 2	2 0 3	9 1	9 4	8 6
	4	3 1 1	2 6 9	9 4	9 3	9 5

【0066】表4より、本発明の範囲内にある実施例の触媒は、比較例のものに比べて着火性能及び三元性能のバランスがよく、コールドスタート時のHC浄化能、定常運転時の三元性能ともに優れた効果を発揮するものであり、かつ十分な耐久性を持つものであることがわかる。

【0067】次に、モノリス担体として通電発熱型のハニカムヒーターを用いた、触媒付ハニカムヒーターを以下の手順で調製し、その評価を行った。

〔ハニカムヒーターの調製〕純Fe粉末、純Cr粉末、Fe-50重量%Al合金粉末、Fe-20重量%B粉末、Fe-75重量%Si粉末をFe-20Cr-5Al-1Si-0.05B（重量%）の組成になるよう原料を配合し、これに有機バインダー（メチルセルローズ）と酸化防止剤（オレイン酸）、水を添加して坯土を調製し、四角セルよりなるハニカムを押出成形し、乾燥後H₂雰囲気下1350°Cで焼成し、外径90mm、長さ40mm、リブ厚4mil、セル密度400cpi²のハニカム構造体を得た。

【0068】上記方法により得られたハニカム構造体に対して、図2に示すように、その外側面10上に2ヶ所電極11をセットした。また、同図に示すように、70mmの長さのスリット12を貫通孔の軸方向に6ヶ所設け（両端のスリット長さは50mm）、かつスリット12間のセル数が7個（約10mm）となるように形成した。更に、スリット12の外周部13には耐熱性のZrO₂からなる無機接着剤を充填して絶縁部とし、ハニカムヒーター14を作製した。

【0069】〔触媒付ハニカムヒーターの調製〕上記ハニカムヒーターに、実施例5、実施例9と同じ組成、構造からなる触媒層を同様の方法にて担持し、各々実施例12、13の触媒付ハニカムヒーターを得た。また、比較例3、4に対応する触媒層も同様に担持し、比較例5、6の触媒付ハニカムヒーターを得た。

【0070】〔触媒付ハニカムヒーターの評価方法〕得られた各触媒付ハニカムヒーターを市販の三元触媒（体積0.6l、外径3.66インチ、リブ厚6mil、セル密度400cpi²、コーディエライト担体、Pt/Rh系

触媒)の直前に配置し、前述した触媒の評価方法におけると同様にしてエージングを行った。その後、各触媒付ハニカムヒーターを排気量2000cc(直列4気筒)の車に搭載し、FTP試験を実施した。なお、触媒付ハニカムヒーターの搭載位置はエンジン排気孔から350mmのマニホールド位置とし、更に1200mmの位置に同じくエージング後(ただし、排ガス温度は750℃)の体積1.3lの市販三元触媒を配置した。ヒーターへは*

*エンジンクランク後2kwで30秒間通電した。また、二次空気をヒーター前方100mmの位置より、エンジンクランク後100秒間、160l/minで導入し、 $\lambda = 1.0 \sim 1.3$ の雰囲気を持するようにした。得られたFTP試験の結果を表5に示す。

【0071】

【表5】

	FTPトータルエミッション (g/mile)		
	CO	HC	NO _x
実施例12	1.50	0.072	0.25
実施例13	1.54	0.073	0.27
比較例5	1.70	0.096	0.35
比較例6	1.94	0.105	0.30

【0072】表5の結果から明らかなように、本発明の範囲内にある実施例の触媒付ハニカムヒーターは、比較例のものに比べて、CO、HC、NO_xいずれの有害成分についても優れた浄化性能を示した。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の排ガス浄化用触媒は、三元浄化性能、低温着火性等の排ガス浄化特性に優れるほか、耐久性にも優れているという利点を有するものであり、触媒活性成分たる貴金属も極めて有効に使用されている。

20※【図面の簡単な説明】

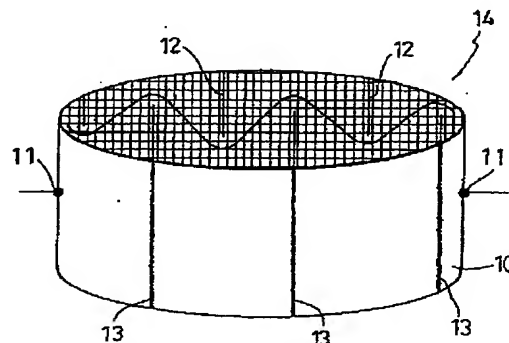
【図1】本発明のいくつかの実施態様について、その構造を説明するための部分断面構造図である。

【図2】ハニカムヒーターの一例を示す説明図である。

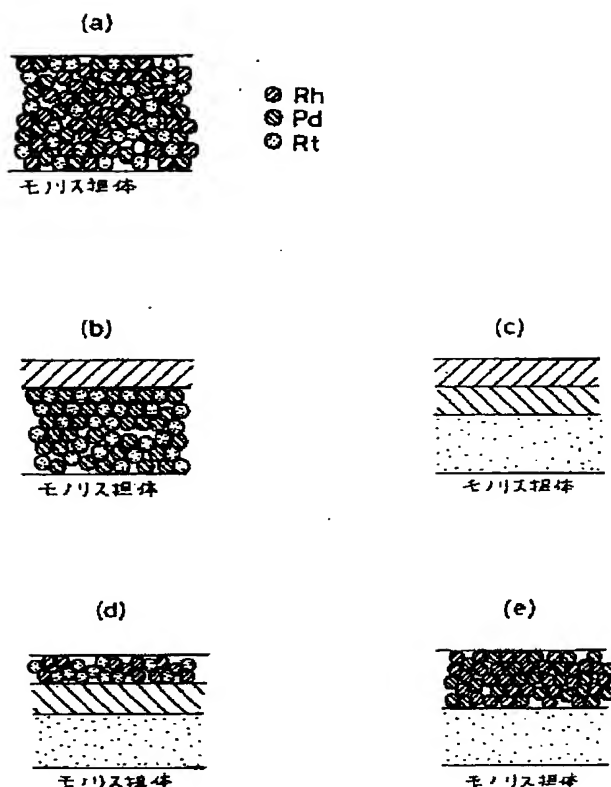
【符号の説明】

- 10 外側面
- 11 電極
- 12 スリット
- 13 スリットの外周部
- 14 ハニカムヒーター

【図2】



【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年4月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項6】 前記触媒層が、その表面に、Rhが担持された触媒粒子とPdが担持された触媒粒子の混合物からなるRh-Pd表面コート層を有する請求項1ないし4のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正内容】

【0060】【触媒の担持方法】上記(1)～(5)の方法を用いて得られた各種貴金属担持耐熱性酸化物（触媒粒子）を、単独で、あるいは組み合わせて、これに適量の酢酸と水を添加し、ボールミルで15時間解砕して、第1触媒層に相当する担持スラリーを調製した。得られた

担持スラリー中にモノリス担体を必要に応じて複数回ディップし、乾燥工程とそれに続く焼成工程を経て、第1触媒層を形成した。更に、第2触媒層、第3触媒層を形成する場合には、第1触媒層の場合と同様に各々に相当する担持スラリーを調製し、以降、第1触媒層の場合と同様の工程を繰り返して、最終的には上述したA～Eタイプの触媒からなる実施例1～11、及び本発明の範囲外となる比較例1～4を得た。比較例1、2はPdの担持率が2～10重量%の範囲外のもの、比較例3は実施例5と同じ触媒組成をとるが、表面にRhが担持されている触媒粒子が露出していないもの、そして比較例4は実施例5と同じ触媒組成をとるが、高濃度のPdを含む触媒粒子が表面近傍にないものである。用いた貴金属の耐熱性酸化物に対する担持率、貴金属の担持量、ウォッシュコート量等を実施例については表1に、また比較例については表2に示す。なお、用いたモノリス担体は、日本ガイシ(株)製のコーディエライトハニカム（外径1インチ、長さ2インチ、リブ厚6mil、セル密度400cpi²）である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
B 0 1 J 23/56

識別記号 庁内整理番号
3 0 1 A 8017-4G

F I

技術表示箇所

